# METHOD FOR PRODUCING OPTICALT RANSMISSION BODY CONSISTING OF SYNTHETIC RESIN

Publication number: JP61130904 Publication date: 1986-06-18

Inventor:

OTSUKA YASUJI; KOIKE YASUHIRO; MAEDA KOICHI;

TAKIGAWA AKIO; AOKI YUICHI; TAGO IKUO; YOSHIDA

MOTOAKI

Applicant: Classification: NIPPON SHEET GLASS CO LTD; OTSUKA YASUJI

- international:

C08F2/02; G02B3/00; G02B6/00; C08F2/02; G02B3/00;

G02B6/00; (IPC1-7): C08F2/02; G02B6/00; G02B6/18

- european:

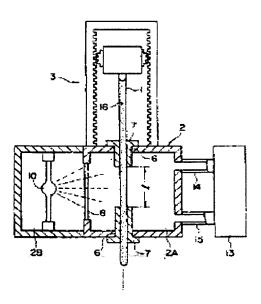
Application number: JP19840252880 19841130 Priority number(s): JP19840252880 19841130

Report a data error here

## Abstract of JP61130904

PURPOSE:To obtain a uniform refractive index distribution over the entire part of a diameter by filling a monomer mixture composed of plural kinds having different polymer refractive indices and reactivity ratios into a prescribed vessel, heating the mixture to a specific temp, and polymerizing the mixture from the outside layer thereof toward the inside in the vessel. CONSTITUTION: The monomer mixture composed of such plural kinds as to attain >=1.1 or <=1/1.1 value of the formula when the reactivity ratio of an optional monomer Mi with respect to a monomer Mj in plural kinds of monomers having the different polymer refractive indices is designated as Rij, the reactivity ratijo of the monomer Mj with respect to the monomer Mi as Rji and themixing molar ratio of the monomers Mi and Mj as (Mi/Mj)m is filled into a polymerizing tube 1 and the temp. to be applied to the tube 1 is made >=50 deg.C, more preferably <=150 deg.C. The heating is progressively executed from one end of the tube 1. The copolymer contg. much monmer having the high monomer reactivity ratio is formed from near the inside wall of the tube 1 when the temp. of the polymerization system is increased by which the formation of the uniform refractive index gradient from the periphery toward the center of the tube is made possible. The copolymer is further thermally stretched and is made into a fiber, by which the optical near parabolic fiber having large NA is obted.

$$\frac{\text{Rij}(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})\text{m+/}}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})\text{m+Rji}}$$



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# 19日本国特許庁(JP)

# ① 特許出願公開

# 母公開特許公報(A)

昭61-130904

@Int Cl 4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和61年(1986)6月18日

G 02 B C 08 F 6/00 2/02 G 02 B 6/18

U-7370-2H

7102-4 J 7370-2H

等杏請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

9発明の名称

合成樹脂光伝送体を製造する方法

②特 昭59-252880 76

**②出** 昭59(1984)11月30日

分子 跀 塚 保 治 者 大 砂発 眀 者 池 小 康 博 ⑫発 明 者 前 Ħ 浩 ②発 明 考 淹 Ж 雄 眀 仍発 木 子 裕 份発 眀 者 干 B 育 良 分発 眀 者 吉. B 元 昭

東京都杉並区高井戸東3-23-13 東京都目黑区中根2-15-24

西宮市仁川町2-2-1-405

西宮市仁川町2-2-1-202

西宮市段上町6-18-11

西宫市段上町6-18-11

川西市湯山台2-44-9

日本板硝子株式会社 大阪市東区道修町4丁目8番地

லை 阻 人 大 垵 保 治 東京都杉並区高井戸東3-23-13

少代 理 人 弁理士 大野 精市

## 発明の名称

砂出

顋

人

合成樹脂光伝送体を製造する方法

### 特許請求の範囲

(1) 重合体屈折率の異なる複数種の単量体において 任意の単量体 Mi の単量体 Mi に対する反応性比 をRij、単量体 Nj の単量体 Mi に対する反応性比 を Rjiとし、単量体 Mi と Mj の混合モル比を (Ni/Nj)mとすれば

$$\frac{\text{Rij}(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})\text{m}+/}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})\text{m}+\text{Rji}}$$

の位が 1.1 以上であるか又は 1/1.1 以下になる ような複数限の単量体混合物を所定の容器に充填 し、前記容器を40℃ 以上に加熱することにより・ 容器中の混合物の外履から内部に向けて重合反応 を進めることを特徴とする合成樹脂光伝送体を製 澄する方法。

- (2) 特許請求の範囲第/項記載の方法において、使 用する容器として単量体混合物の中で最も単景体 反応性比の高い、すなわち単豊体混合物の最も外 層において多く重合する単量体 Mik の重合体と同 一又は親和性の良いものとすることを特徴とする 合成衛脂光伝送体の製造方法。
- (3) 特許請求の範囲第/項記載の方法において、加 無は前配容器の一端側から漸進的に行なうことを 特徴とする合成樹脂光伝送体の製造方法。
- 3. 発明の静細な説明

# (発明の技術分野)

本発明は合成朝間の屈折率分布型光伝送体を製 **造する方法に関する。** 

### (発明の技術的背景)

屈折率分布型光伝送体は周知のように光軸と直 交する方向に中心から周辺に向けて屈折率が次第 に変化する分布をもつ透明体から成り、ロッド状 のレンズ、光伝送ファイバ等として広く使用され ている。

上紀の自己集束役光伝送体は、中心軸上の屈折

事をNo,Aを定数として中心軸からXの距離における屈折率Nが

そして定数 A が正のとき上記伝送体は凸レンズ 作用を有し、 A が魚の場合には凹レンズ作用を有 する。

また中心近傍において(1) 式の A > 0 の 囲 折率分布を有し、それよりも外 周 倒において次第に外優に向けて 屈折率が増加しているような分布をもつ 屈折率分布型 光伝送体も 掻寒されている。

# (従来技術の観明)

このような屈折率分布型の光伝送体を合成樹脂で製造する代表的な方法として、重合体屈折率と単量体反応性比が互いに異なる複数の単量体の混合物を所定の容器に充填し、容器の外側から光を照射して容器の混合物の外層より徐々に重合反応を進めて単量体ユニットの共重合体分布すなわち屈折率分布を形成させる方法がある。

以下に従来技術を群しく説明する。

ここで

$$\frac{\text{Rij}\left(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}\right)_{\text{m}}+/}{\left(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}\right)_{\text{m}}+\text{Rji}} = Q \qquad (5)$$

とおくと、 Q > / であれば常に下記(6)式が成立する。

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_p > (\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_m$$
 (6

すなわち生成する共重合体中の Mi 成分の含有比 は単量体混合物中の Mi の混合比よりも常に高く なるが Q ≥ 1.1 であることが好ましい。

重合時間とともに残存している単量体混合物中のNiの混合比は次第に減少し、逆にMjの混合比は次第に減少し、逆にMjの混合比は次第に増加する。したがって重合初期に生成する共産合体中のMi 成分の含有比は高いが、重合時間と共にその時点で生成する共産合体のMi 成分の含有比は重合の進行と共に次第に増加する。このようにして得られる共産合体は組成の異なる

まず単量体混合物を光透過性の成形型に充収する。単量体混合物中の単量体相互の間の反応性比の関係は次の様になる。

--般に多元共富合反応において下記生長反応 ----- Mi\* + Mj→ ----- Mj\*

の密度定数をKijとすれば、任意の単量体 Ki の 単量体 Kj に対する反応性比 Rijは

と定義される。同様に単量体 Mi に対する単量体 Mjの反応性比 Rjiは

と定額される。X元共重合にはX(X~/)個の反応 性比がある。また単量体 MiとMj の混合比を (Ni/Nj)mとすると、このとき生成する共重合 体の単量体成分組成比(Mi/Mj)pは下記(4)式で扱 わされることが知られている。

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{p} = (\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{m} \frac{\text{Rij}(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{m+1}}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{m+Rji}}$$
(4)

共重合体の配合物である。

またQ<!(好ましくはQ≦0.9)であれば常に

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}) p < (\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}) m$$
 (7)

となるから、 Q > / の場合とは逆に、共転合体中の M1 成分の含有比は単量体混合物中の M1 の混合比よりも常に小さくなる。

Q-/であれば

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{p} = (\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{m}$$
 (8)

となり、単量体混合比と等しい組成を持った共進合体が生成し、共重合体は組成分布を示さない。 従って前記(5) 式における Q が / 以外の数 ( 好ましくは Q ≥ / . / または Q ≤ 0.9 ) であって、この様な単量体混合物を透明管内に充填して外側から光を照射するとき、外額から中心軸方向に向けて重合が進行すれば反応性比の大きい単量体ほど外側へ偏った単量体組成分布が形成される。

例えば草量体混合物が単量体  $M_1,M_2\cdots M_X$  の X 種の単量体より成っており、  $/ \le 1 \le j \le X$ である

特開明61~130904(3)

ような1および」を選んだ時に前記(5)式におけるQが/よりも大きい数であれば共富合体中における M1 成分の量が最大または個大である部分よりも先に重合した部分にある。すなわちこの場合に共立合体の組成分布を外側から中心方向に向けて調べた場合には、M1 成分がまず最大または個大値に選し次にM2 成分、M3 成分・・・と、順に個大値が見られて、中心において Mx 成分が個大値をとることになる。

従って単量体  $N_1$ ,  $M_2$ ・・・ $N_X$  の 量合体  $P_1$ ,  $P_2$ ・・・ $P_X$  の 屈折率  $N_1$ ,  $N_2$ ・・・ $N_X$  が 異なっていれば 半番方向 に何らかの 屈折率分布が 得られる。

### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら系内の温度が氢温又は低温であり、 光を照射することだけにより、二成分系において 前記(1)式の屈折率分布を有する合成樹脂光伝送体 を得ようとすると、その中心軸近くのみが(1)式の 屈折率分布を持っていて、周辺都に行くにつれて、 屈折率の勾配は緩やかとなってしまう。

ここで上記の屈折率分布が形成される機構について説明する。

# (従来の問題点を解決する手段)

上記問題点を解決する本発明の要旨は、重合体 囲折率の異なる複数理の単量体において任意の単 量体 Mi の単量体 Mj に対する反応性比を Rjj 単 量体 Mj の単量体 Mi に対する反応性比を Rjiと し、単量体 Mi と Mj の混合モル比を(Mi/Mj)m これは、重合と共に折出する共産合体の配折形は、重合と共に折出する力の間域に折断に対していませんの間がある。というの別をでは、ないの別をでは、ないの別をでは、ないの別をでは、ないの別をでは、ないのの別をでは、ないのの内壁に重合体を対している。というの内壁に重合体を対している。の内壁に重合体を対している。の内壁にはどの内壁にはどの内壁にはどの内壁にはどの内壁にはどの内壁にはどの方ががある。というの内壁にはど、よりのカルが発生しま合が関めてい、共産合体ラッカルが生ずるためである。

しかし、最初のうちは、テジカルは反応系中を 容易に拡散し得るから、系全体で反応が進行し、 系の粘度は一様に増大する。粘度が増大するにつ れてラジカルの拡散は遅くなり、ラジカルは内壁 近くで成長して高分子量の共宜合体となる。共重 合体層は時間と共に厚くなり遂に中心都まで固化 するようになる。

とすれば

$$\frac{\text{Rij}(\frac{\text{Ni}}{\text{Nj}})_{\text{m}} + /}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Ki}})_{\text{m}} + \text{Rji}}$$

上記の加熱処理は、例えば後述の実施例に示すまうに所定温度に保持した恒温室を容器のの重合を器ののでは重合容器のの法に重合容器の一部のみに限定して相対移動させるなどの定して容器の一部のみに限定とがある。というな新進加熱を進むのなるを登してである。ないのの中心近傍のな体体混合物が収むいるを認めない。ならに関次流下し、容器内外周においるのは、空間のに対しまって内のに重視が、変更にわたり先に固化して、全長にわたり先に固化し、全長にわたりをあるといったことをなく、

。这一种"大**物"的**"这种"的"大"的"大"的"大"的"大"。

# 特開昭 61-130904 (4)

4

徳のない約一な配折率分布食合体を得ることがで きる。

本発明を実施するに当り、光照射は行なった方が好ましいが、無重合単独だけでも径全体に一様な屈折率分布を有する合成都脂光伝送体を製造することができる。

また本発明において重合容器として、最も単量体析の性比の高い単量体すなわち、客間上に関している単量体の重合体中に最も多く含まれている単量体の重合体と同様又は異和性の良い合成樹脂製容器を使用することが望ましい。このような材質の容器を用いると親和性が虚いため内験上には親和性が悪いな器と比べて配いための、状態で共通合体が折出するため周辺の賠折率が低下するので配折率差が大きくなり開口数割点が大きくなり

本発明で使用する単量体としては、本発明者らの先行出顧特顧昭 50-1/923、特顧昭 55-53920、特顧昭 58-1/954、特顧昭 58-1/954、特顧昭 58-1/956 に列挙した単量体群を使用することができ、これら単量体の使用により凸レンズ作用を有

マーとなる単量体を M1, 高屈折率 ポリマーとなる 単量体を M2としてある。

これらの組合せの中から 選んだ 2 思の単量体の 組み合わせについて、その単量体反応性比、重合 体の屈折率、上記 Q の値が / . / 以上または/ // . / 以下になるような混合比の範囲を例示すると第 / 表の通りである。

# (発明の効果)

K1としてアクリル酸メチル・アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステルまたはこれらと上記のメタクリル酸エステルの混合物。M2として上記の芳香族カルボン酸ビニル・スチレン又はこれらの混合物。

N1としてメタクリル酸メチル・メタクリロニ by・N2としてαーメチルスチレン。

上記の Ki\_-Keの組み合わせの例は低屈折串ポリ

-	**	r1 * telt rg	集合体の配的等	- 使用できる配合モル光の配置、 - 対は紹本しい報酬
Z	メラクリル酸メテル	2.5.2	11697	
K2	女皇権観だっか	4070	1.5775	会和間(70~43)
Ę	オケン語となると	1351	14917	
× 3	Yayaniya	a/00	1.52	(27~5) 原部紙
i,	メナクリル酸メナル	40	11697	
X X	ベンタクロロスチレン	\$ 6.0	193	( / 10~0 / ) 国際領
E	メタクリル関トリフロロステル	1032	2/47	****
×	0ークロル安息等酸ビニル	80/3	6657	を報酬(ノの~4.4)
E	メタクラル鉄ハーブチル	126	1463	(10 4) = 0
χS	安心を後げニト	8/8	1.5775	生物団(3~4.4)
K,	アクリル使メチル	ক= <b>ক</b>	14723	
3	Na 安容を設ピュル	4000	1.5775	対数的(10~41)

-28-

新しまりとき

44 th

世中	TITABLE	集合体の最近等	使用できる役分をA比の範囲   内は名字しい動画
1/1 配数ピニル	4047	247	
Ma メタクリル酸フエニル	/45/	70657	会報路(2~4/)
K1 メラクリル酸メテル	050	1.4917	
Kg メラクリル酸フスニル	111	90457.	(1~4.3) 日本日(1~4.3)
事業だった	47	141	
Mg 安全を使ださる	57	1.5775	全衛費(10~41)
エスタリル関スナル	050	21687	T 1 1 4 1
Ne G-strates	4/8	489	天位 2.3 4以上
x # 4 m m m m m	25.0	183	77.4以下
<b>ローメチルスチレン</b>	4/2	439	XG 1.5 FRE
ヤチン類カセセア	4/4	1.4917	4.44.4
Ma スチレン	285	1.59	Xttasome

を有し一個を閉じた重合管に満たし第/図に示す 装置によって光共重合する。

重合管/は隔窓はを上下方向に貫いて設置され、 駆動機構 3 によって自転しつつ上下方向に一定速 度で移動する。循塞4の天井壁及び底壁には貫流 孔6が設けられてありこれらには内径を重合管/ の外径とほぼ一致させたガイドチューブブ、7が 設置されており、このガイドチェーブク、7内を 重合管!が移動する。ガイドチューブの協宝内の 突出長さを調整することにより重合管/に対する 光照射範囲を重合管長さ方向一定長 8 に限定する 役目を果たす。瞬窟2の内部は透光窓まを有する 隔壁によって低温室2Aと光源収存室2Bとに仕切 られており、位温室 JA を貫遊移動する重合管/ に対し、光源収容室内の光源 ランア / 0 からの光 束が透光窓を通して照封されるようになってい る。賃盈室 24の一方の賃壁にはエアコン装度 / 3 が送気管 / 4 と吸気管 / 3 とを介して接続さ れており、位温宝』A内から破気管/よで回収さ れた後エアコン装置ノチで一定温度に制御された

周辺から一様な屈折率勾配となる共重合体層が時間と共に中心まで形成されて行くので、二成分系においても屈折率分布が全体的に一様な合成樹脂 先伝送体を製造することが可能となる。

そして征全体に一様な曲折率分布が形成される 為関口数 NA も大きくなる。これを更に熱延伸し てファイバー化すると NA の大きい光集束性光学 繊維を得ることができる。

更に三成分以上の系においても、本発明を適用すれば同様な効果が得られるので、例えば従来法では系全体に一様な屈折率分布が得られない組成においても一様な屈折率分布を形成させるごとが可能となる。 書い換えれば本発明方法によれば組成以外の方法で屈折率分布をコントロールするごどができ、それだけ組成の過択範囲が拡大する。

# (発明の実施例)

まず、所定量の単量体 K1, K2, M5・・・・を混合 しこれに所定量の重合開始制(例えば過酸化ペン ソイル (BPO)、ペンソインメチルエーデルなど) を溶解し、これを所定の内径(たとえば約 2.9mm)

気体が迸気管/《を選じて恒温室 2.4. 内に送り込まれ、これにより光照射範囲において重合管/を取り囲む雰囲気が常時 4.0 ℃以上の一定温度に保持される。

上記接置において重合管/は但湯恵 2Aを通して上方から下方に向けて一定速度で送られ、これにより管/内の単量体混合物は下端から漸進的に加熱および光照針を受ける。共量合は盤合管/の底部よりおこる。

重合によって体積が収縮するが、 重合管の上部にたる。 ある重合していない部分から単量体混合物が常に供給されるので重合体内部に空隙が生じることはない。 重合管 / の移動とともに重合するの分量を体にない。 重合管 / の移動とともに重合管 / 内の単量体にならいではない。 加熱および照射開始してから所定時間たとえばわ / の時間後に重合管 があら所定時間たとえばわ / の時間後に重合を明 加熱 して残存単量体をできるだけ重合させておく。

ついで、共重合体ロッドを取り出す。ロッドは両 端の部分を除き、ロッド全体に直って屈折率分布

定版Aは一定値を示す。

上記実施例では加熱と光照射を併用しているが 光源ランプ / 0 による重合管 4 への光照射を省略 して加熱のみでもよい。

次に第2図に原理を示した熱延伸接置によって延伸する。すなわち上記の合成樹脂ロッドを定V1フォーム2/として支持部材22に接着し速度V1(mm/sec)で降下させ、一定温度 Td の超温加料器3の間を通過です。下方のドライブで伸出る。V2/V1が延伸率となる。得られた合成樹脂光学線25を切断研磨して、変化自動を変となる。また、合成樹脂光学線25を切断である。また、合成樹脂光学線25を収める。また、合成樹脂光学線25を収める。また、合成樹脂光学線25を収める。また、合成樹脂光学線25を収める。また、合成樹脂光学線25を収める。

次に本発明の鉄鉄例について説明する。 実施 (鉄鉄例/)

## 安確 (英数例2)

AMMR, VPACを ≠ 対 / の を 比で混合し、重合開始剤として 0.3 wt ≠ の BPOを 溶解し、これを内径 7 \*\*\*のパイレックスガラス重合管に満たした。今回は紫外線照射を行なわず、熱重合のみによって共重合させた。但遙重 2.4 内の過度は 6.0 ℃、重合時間は 2.0 時間その他の条件は試験例 / と間様である。

得られた合成樹脂光伝送体の屈折率分布を第4 図に示す。系内の温度を60℃にすることにより、 (1)式に相当する屈折率分布を有する領域を拡大す ることができた。ただし、ペイレックスガラス管 は単量体皮応性比の高い MMAと親和性が悪いため、 管内で折出した MMAを多く合む共重合体がなかな か重合管中に折出せず、ある程度集合した上で折 出するため、周辺の屈折率が上昇するので屈折率 差は小さくなった。

#### **実施** ( <del>試験</del>例3 )

遮光板の間隔は70mm、紫外線ランブ/0から重合管/までの距離は/0cm、重合管回転速度は 40xpm、ランプ上昇速度は0.3mm/ninとして恒温 塞 2A内の温度を30℃,50℃,60℃一定の三種類 の場合において実験した。

三種類の温度条件によって得られた合成樹脂光 伝送体の屈折率分布を干砂膜機構により確定する と第3 図のようになる。ここで縦軸は中心軸の屈 折率からの屈折率差、機軸は規格化された半径で ある。第3 図から明らかなように、系内の温度を あくするにつれて、(1)式に相当する一様な屈折率 分布を示す便域がほぼ径全体に広がることがわか る。

/ 4.3mm のアクリル樹脂製の重合管に満たした。 今回も常外線照射を行なわず、無重合のみによっ て共重合させた。但適宜 2 A内の温度は 4.0℃、 更施 重合時間は 2.4時間、その他の条件は接換例 / と 同様である。

得られた合成樹脂光伝送体の屈折率分布を第3 図に示す。系内の湿度を60℃と高くすることにより、径全体に(1)式に相当する屈折率を分布を得ることができた。しかも単量体反応性比の高いMMAと同一材質の重合管を使用したので、MMAと関和性が良いため内壁上には類和性が悪いパイレックスガラス質の場合に比べて転化率の低い状態で共動体が析出し、周辺の屈折率が低下したので、配折率差が大きくなった。従って関ロ数 NA は0.22 (4) 前よりも高い値が得られた。

### 図面の鮮巣な栽餌

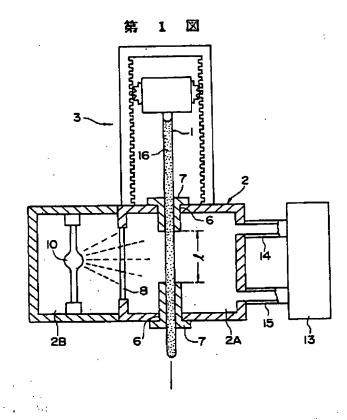
第/図は本発明を実施する装置の一例を示す桜 断面図、第2図は第/図の装置で得られる母材ロッドを無延伸して屈折率分布型光学機維を成形する工程を示す桜断面図、第3図、第4図、第4図

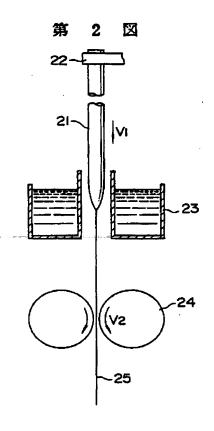
# 特開昭61-130904(7)

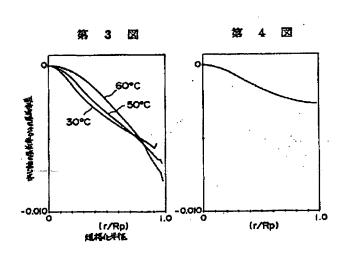
は本発明方法で得られた光伝送体における半色方向の屈折率分布状態の程々の例を示すグラフ、第 6 図は従来方法による光伝送体の屈折率分布状態 を示すグラフである。

/・・・歳合管 2・・・陽宝 2A・・・恒温宝
2B・・・光深収 容宝 3・・・載合管駅 動機構
6・・・貫選孔 7・・・ガイドチェーブ
8・・・透光窓 / 0・・・光源 ランプ
/3・・・エフコン装置 / 4・・・透気管
/5・・・吸気管

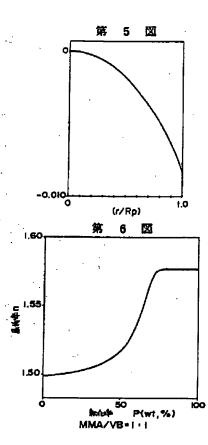
特許出額人 日本板硝子株式会社 同 大 塚 保 洽 代理人 弁理士 大 野 精 市 呼点







# 特開昭61~130904(8)



# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.